

PAT-NO: JP359227488A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59227488 A
TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM
PUBN-DATE: December 20, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHIGETA, SADA AKI
YOKOGAWA, YOSHIO
EZAKI, KOZO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

DAINIPPON INK & CHEM INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP58101689

APPL-DATE: June 9, 1983

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24

US-CL-CURRENT: 428/458

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an optical recording medium which is very high in the S/N ratio with a high sensitivity while stable and less poisonous by forming a recording layer comprising a composite layer in which metal or semiconductor fine particles are dispersed into a metal oxide thin film.

CONSTITUTION: An optical recording medium is provided with a recording layer 1 comprising a composite layer in which metal or semiconductor fine particles are dispersed into a metal oxide thin film on the surface 4 to be irradiated with an energy ray such as ultraviolet ray of an organic high molecular matter

layer 2 formed on a substrate 3. The organic high molecular matter includes polymethyl methacrylate, methylethylmethacrylate and a copolymer thereof with a copolymerizable vinyl monomer and polystyrene, styrene and a copolymer thereof with a copolymerizable vinyl monomer. The metal or semiconductor used in the recording layer is, for example, Sn, In, Ge, Sb, Pb, Al, Zn, Cu, Ag, Au viewed from a lower toxicity and alloys mainly composed thereof and the metal oxide is preferably oxides of Sn, In, Al, Zr and Zn.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1985-034195

DERWENT-WEEK: 198506

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical recording material e.g. laser disc -
comprises metal or semiconductor recording layer and
organic polymer layer for improved oxidn. stability

PATENT-ASSIGNEE: DAINIPPON INK & CHEM KK[DNIN]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0101689 (June 9, 1983)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|----------------------|-------------------|----------|
| PAGES MAIN-IPC | | |
| <u>JP 59227488 A</u> | December 20, 1984 | N/A |
| 008 N/A | | |
| JP 91076239 B | December 4, 1991 | N/A |
| 000 N/A | | |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO |
|--------------|-----------------|----------------|
| APPL-DATE | | |
| JP 59227488A | N/A | 1983JP-0101689 |
| June 9, 1983 | | |
| JP 91076239B | N/A | 1983JP-0101689 |
| June 9, 1983 | | |

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 59227488A

BASIC-ABSTRACT:

Material has an organic polymer (e.g. copolymers mainly of polymethylmethacrylate, and copolymers mainly of polystyrene layer radiated with an energy beam (e.g. 10 mJ/cm² of 190-420nm wavelength UV light), and has recording layer of metal or semiconductor (e.g. Sn, In, Sb, Pb, Al, Zn, Cu, Ag, Au, and Ge), and oxidised metal (e.g. of Sn, In, Al, Zr, and Zn) on the energy beam radiated surface.

USE/ADVANTAGE - For recording disk of documents file, image file, and data file, and memory disk for computers, also for tapes, cards, and microfiches for direct reading and writing with laser beams. Material has better oxidn. stability and lower toxicity than conventional optical recording materials using tellurium or its alloy (e.g. tellurium-arsenic alloy) with comparable SN ratio.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2

TITLE-TERMS: OPTICAL RECORD MATERIAL LASER DISC COMPRISE METAL SEMICONDUCTOR
RECORD LAYER ORGANIC POLYMER LAYER IMPROVE OXIDATION STABILISED

DERWENT-CLASS: A89 G06 M13 P75

CPI-CODES: A12-L01; A12-L03; A12-W01; G06-A; G06-C06; G06-D; G06-F03C; G06-G;
M13-H;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 2009 2016 2599 2675 2728 2805 3295 2841 2851 0501
3012 0536
0305

Multipunch Codes: 014 034 04- 074 077 081 082 231 246 247 353 47& 477
524 525
54& 541 62- 634 649 658 014 034 04- 055 056 231 246 247 353 47& 477
524 525 54&
541 62- 634 649 658

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1985-014650

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1985-025375

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—227488

⑮ Int. Cl.³
B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

識別記号

庁内整理番号
6906—2H
8421—5D

⑯ 公開 昭和59年(1984)12月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 光記録媒体

⑰ 特 願 昭58—101689

⑱ 出 願 昭58(1983)6月9日

⑲ 発 明 者 重田定明
習志野市谷津3—29—10

⑳ 発 明 者 横川義雄
東京都板橋区赤塚新町3—13—

10

㉑ 発 明 者 江崎弘造
浦和市別所3—37—15喜光寮内
㉒ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

㉓ 代 理 人 弁理士 高橋勝利

明 細 書

1. 発明の名称

光 記 録 媒 体

2. 特許請求の範囲

1. エネルギー線が照射された有機高分子量物質と、該有機高分子量物質のエネルギー線照射面上に設けられた金属もしくは半導体と金属酸化物からなる記録層とから成る光記録媒体。

2. 有機高分子量物がポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートを主成分とする共重合物或いはポリスチレンまたはスチレンを主成分とする共重合物より選ばれた少なくとも一種である特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

3. 金属または半導体が、Sn、In、Sb、Pb、Al、Zn、Cu、Ag、Au、Geより選ばれた少なくとも一種である特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

4. 金属酸化物がSn、In、Al、Zr及びZnの酸化物より選ばれた少なくとも一種である特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

5. 記録層が金属酸化物の薄膜中に金属もしくは半導体の微粒子が分散した複合層である特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、レーザ光等のエネルギー線を照射することによって、記録層のエネルギー線照射部が熔融等により変形または除去されることによって生じる反射率もしくは透過率の変化を利用して光学的に情報の記録、再生を行うのに適した記録媒体に関するものである。

光ディスク等の光記録媒体に要求される性質としては、記録光源に用いるレーザの波長領域での記録感度が高いこと、再生信号のSN比が高いこと、記録密度が高いこと、保存安定性にすぐれていること、及び毒性が低いことが挙げられる。

レーザ光照射部の温度上昇により記録層が熔融し、ビットを形成するいわゆるヒートモード型記録媒体に於て、記録感度を高くするためには、記録層の分光吸収率が高いこと、融点、比熱および熱伝導率が低いことが必要で、また記録層の厚さは薄いことが望ましい。再生信号のSN比を高くするためには、ビットの形状、大きさが揃っていて、ビット周辺に乱れが無いこと、及び再生に反射光を使用する場合には、記録部と未記録部との反射率の差が大きいこと、また記録密度を高くするためには、熱伝導率が低いことが要求される。また保存安定性にすぐれた記録媒体を得るためには、記録層の酸化安定性及び耐湿性が高いことが

要求される。

レーザ用記録媒体として現在最もすぐれているとされているのは、ガラスまたはプラスチック基板上に記録層としてテルルまたはテルル-碲合金等のテルル合金薄膜を形成したものである。テルル及びテルル合金薄膜は、可視-近赤外の波長領域で光の吸収率が高く、低熱伝導率、低融点であるため記録感度が高く、またピットの形状、大きさも揃い易く、且つ可視-近赤外の波長領域で適当な反射率を有しているため、反射光によってS/N比の高い再生信号が得られるなど、ヒートモード型レーザ記録媒体に適した性質を持っている。しかしテルル薄膜及びテルル-碲合金薄膜には、酸化安定性が低いこと及び毒性が高い等の欠点がある。酸化安定性の改良にはテルルまたはテルル-碲合金にセレンを添加したり、テルル低酸化物を用いる等の方法が試みられているが、現在まで充分なものは得られておらず、また毒性に関しては効果的な対策は見出されていない。

毒性の点では、テルル系記録媒体に比較して有利なものに、ガラスまたはプラスチック基板上、もしくは誘電体基板上に設けたアルミニウム等の反射層の上に色素または色素をポリマーに分散した層を形成した記録媒体がある。しかし、一般に色素の吸収波長は、赤色光より短波長側にあり、今

後記録用光源の主波となると予想されている半導体レーザの発振波長域である750nm~850nmの領域で大きな吸収を示す安定な色素が得られないため、半導体レーザを記録用光源とする色素系記録媒体で実用的なものは得られていない。

本発明者等は、毒性が低く、酸化安定性及び耐水性にすぐれた光記録媒体の完成を目的として鋭意研究を進めた結果、基板上にコーティングされたポリメチルメタクリレート等の有機高分子量物層に紫外線等のエネルギー線を照射し、この紫外線照射面上に、金属もしくは半導体の微粒子が金属酸化物薄膜中に分散した複合層からなる記録層、または金属もしくは半導体の薄膜と金属酸化物の薄膜が交互に積層された記録層を形成することによって高感度でS/N比が極めて高く、且つ安定でしかも毒性の低い光記録媒体が得られることを見出し、本発明に到達した。

本発明の要旨とするところは、エネルギー線が照射された有機高分子量物層のエネルギー線照射面上に金属もしくは半導体と金属酸化物からなる記録層が設けられていることを特徴とする光記録媒体の構成と構成にある。

第1図に、本発明の光記録媒体の層構成の一例を示す。第1図に於ては、基板3上に形成された有機高分子量物層2の紫外線等のエネルギー線照射面4上に金属もしくは半

導体と金属酸化物からなる記録層1が設けられている。この光記録媒体に於ては、基板側もしくは基板と反対側から入射したレーザ光等のエネルギー線は記録層に吸収され、発生した熱により記録層が融解もしくは流動化し、ピットを形成することによって生じる媒体のエネルギー線が照射された記録層部分とエネルギー線が照射されない記録層部分の光の反射率、透過率等の光学的性質の変化を利用して記録再生が行われる。

本発明の光記録媒体に用いられる有機高分子量物は、紫外線等のエネルギー線の照射により容易に主鎖の一部が切断され、平均分子量が低下する性質を有するもので、具体例としてはポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート及びこれと共重合可能なビニル単量体との共重合物、ポリスチレン、スチレン及びこれと共重合可能なビニル単量体との共重合物、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル及びこれと共重合可能なビニル単量体との共重合物が挙げられる。特に、メチルメタクリレート系重合体またはスチレン系重合体を用いた場合に、高感度でS/N比の高い光記録媒体が得られる。ここでメチルメタクリレートに共重合可能なビニル単量体の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル類、エチルメタクリレート、プロピ

ルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル類、スチレン、 α -メチルスチレン、p-クロルスチレン等の芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等の不飽和ニトリル系単量体、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル等の不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の含塩素ビニル単量体等が挙げられる。またスチレン等と共重合可能なビニル単量体の例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート等のメタクリル酸またはアクリル酸のアルキルエステル類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等の不飽和ニトリル系単量体、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン等の芳香族ビニル単量体、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸等が挙げられる。

有機高分子量物層の厚さは500Å以上であることが必

要である。有機高分子量物質の厚さが500Å以下であると、感度及びSN比の高い光記録媒体が得られない。本発明の光記録媒体の有機高分子量物質に照射するエネルギー線の例としては、紫外線、電子線、X線等が挙げられるが、特に波長190～420nmの紫外線を10mJ/cm²以上照射した場合に感度、SN比のすぐれた光記録媒体が得られる。

本発明の光記録媒体に於ける記録層に用いられる金属もしくは半導体の例としては、Sn、In、Ge、Sb、Pb、Al、Zn、Cu、Ag、Au、Bi、Se、Te及びこれらを主成分とする合金が挙げられるが、低毒性の観点から好ましい金属もしくは半導体の例としては、Sn、In、Ge、Sb、Pb、Al、Zn、Cu、Ag、Au及びこれらを主成分とする合金が挙げられる。上記金属もしくは半導体の特徴は、半導体レーザの発振波長域での反射率が高い、融点が高い、毒性が低い、及び空気中での安定性が高い等であるので、これら金属もしくは半導体を主成分とする合金を用いる場合は、上記特徴が失われないように注意する必要がある。

本発明の光記録媒体に於ける記録層に用いられる金属酸化物は、化学的安定性にすぐれ、熱伝導率の低いものであることが必要で、好ましい例としては、Sn、In、Al、Zr及びZnの酸化物が挙げられるが特にSnまたはInの酸化物を用いると空気中での安定性がすぐれ、高感度且つ再生信号の

SN比が高い記録媒体が得られる。SnまたはInの酸化物の例としては化学式で SnO_2 、 In_2O_3 及び SnO_{2-x} 、 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 等の低酸化物や、 $\text{Sn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{In}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_3$ 等の SnO_2 、 In_2O_3 に異種金属がドーピングされたものが挙げられる。ここでx、zは0.5以下、yは0.25以下の正の数、MはSb、In、NはSn、Ge、Pb、Zn等の金属を示す。

本発明の光記録媒体に於ける記録層は、上記金属もしくは半導体の微粒子が上記金属酸化物薄膜中に分散した複合層または、上記金属もしくは半導体の薄膜と上記金属酸化物薄膜との積層膜から構成されるが、特に記録層に上記金属もしくは半導体の微粒子が上記金属酸化物薄膜中に分散した複合層を用いた場合、高感度でSN比の高い光記録媒体が得られる。該複合層に於ける金属もしくは半導体微粒子の充填率は0.3以上、0.95以下であることが望ましい。充填率が0.3以下であると、複合層のレーザ光等のエネルギー線の吸収係数が低下し、且つ複合層が溶融流動化する温度も高くなり、得られる光記録媒体の記録感度が低下する傾向が見られる。充填率が0.95以上となると、複合層中に分散している金属もしくは半導体粒子間の接触が始まり、金属もしくは半導体の粒子径が大きくなり、そのため記録ビットの大きさ、形状が不揃いになり、SN比が低下する傾向が見られ、また複合層の熱伝導率も大きくなるた

め、記録感度が低下する傾向がある。本発明の光記録媒体に於て、記録層に上記の金属もしくは半導体の微粒子が金属酸化物中に分散した複合層を用いる場合は、感度及び記録部と未記録部のコントラストを高くする目的で金属、半導体及び酸化物の種類が異なる複合層同士や、上記複合層と前記金属もしくは半導体の薄膜を積層して記録層を形成させることもできる。

本発明の光記録媒体に於ては、記録層の厚さが50Å以上、2000Å以下であることが望ましい。記録層の厚さが2000Å以上になると記録層のエネルギー線照射部の体積が大きくなるため、エネルギー線を照射した場合に吸収されるエネルギーの密度が低下するため、記録媒体の記録感度が低下し、さらに形成されるビット周辺の形状が乱れ易くなり、SN比を高くすることが難しい。記録層の厚さが50Å以下であると記録媒体の記録部と未記録部の反射率または透過率の差が小さくなり、コントラストが低くなるため、SN比を高くすることが難しい。本発明の光記録媒体を反射型光ディスクに使用する場合、記録層のより好ましい厚さの範囲は100Å以上、1000Å以下である。

本発明の光記録媒体の一つの実施態様は、基板上に有機高分子量物質を設け、この有機高分子量物質に紫外線等の

エネルギー線を照射した後、この有機高分子量物質のエネルギー線照射側表面に記録層を形成したものである。基板としてはアルミニウム等の金属板、ガラス板、あるいはメチルメタクリレート系重合体、スチレン系重合体、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド及びエポキシ樹脂、ジアリルフタレート重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド等の熱可塑性、又は熱硬化性樹脂のシート又はフィルムが用いられる。特に基板にポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート及びこれと共重合可能なビニル単量体との共重合物、ポリスチレン、またはスチレン及びこれと共重合可能なビニル単量体との共重合物等の有機高分子量物質を用いた場合は、この基板の表面に紫外線等のエネルギー線を照射した後、基板のエネルギー線を照射した面上に記録層を形成させることにより、他に有機高分子量物質を用いることなく、第2図に示す構造の本発明の光記録媒体が得られる。さらに基板に上記の如く有機高分子量物質を用いる場合は、鋳型またはスタンプを用いてキャスト重合、圧縮成形または射出成形を行うことにより、表面にブリグリーブを有する基板を製作し、ついで基板のこのブリグリーブが形成さ

れている面上に紫外線等のエネルギー線を照射後、この照射面上に記録層を形成させることにより、本発明の光記録媒体が得られる。

本発明の光記録媒体を記録光、再生光が基板を通して入射する形式の光ディスクとして使用する場合に於ては、基板にはガラス板、又はメチルメタクリレート系重合体、スチレン系重合体、ポリ塩化ビニル、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体、エポキシ樹脂等の透明プラスチックのシートを用いる必要がある。

以下に本発明の記録媒体の製造方法を図構成の例図を用いて説明する。

第1図の構成の記録媒体は基板3の上に有機高分子量物層2をコートした後、図の上方から紫外線等のエネルギー線を照射し、このエネルギー線を照射した面4上に記録層1を形成させることによって得られる。基板3に有機高分子量物層2をコートするためには、有機高分子量物を溶剤に溶解するか、エマルジョン化したものをスピコート、ロールコートまたは浸漬塗布等の方法を用いるか、物理蒸着、プラズマ重合等の方法を用いる。有機高分子量物層2をコーティングした後、この層にエネルギー線を照射する。具体的な例としては、エネルギー線源にクセノン-水銀灯、クセノン灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯等を用い、波長

190~420nmの紫外線を10mJ/cm²以上照射する。紫外線強度は有機高分子量物層表面で10mW/cm²以上であることが望ましい。上記の如くエネルギー線として紫外線を使用する場合は、特に線源に300nm以下の波長で分光出力の大きいクセノン-水銀灯、高圧水銀灯等を用いると記録感度、SN比のすぐれた光記録媒体が得られる。また一般に光重合開始剤及び感光剤と呼ばれている物質を有機高分子量物層に添加すると、300nm以下の波長で分光出力の小さい線源を使用した場合でも記録感度、SN比のすぐれた光記録媒体を得ることができる。上記光重合開始剤及び感光剤の例としては、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類、2,2-ジメトキシ-2,フェニルアセトフェノン等のベンジルケタール類、ジエトキシアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン、ベンジル、メチル- α -ベンゾインベンゾエート等のケトン類等が挙げられる。

紫外線の照射量は10mJ/cm²以上であれば良く、特に上限はないが、基板にポリメチルメタクリレート等の有機高分子量物を用いて第2図に示す構造の光記録媒体を製造する場合は、紫外線の照射によって基板の機械的強度の低下や熱による変形が生じないように注意する必要がある。こ

の場合、特に線源にクセノン-水銀灯、高圧水銀灯を用いて、照射量を適切に選択することにより、基板の機械的強度の低下や変形を併うことなく、高感度でSN比の高い記録媒体が得られる。

本発明の光記録媒体は上記の如く基板上に設けた有機高分子量物層にエネルギー線を照射後、このエネルギー線照射面上に記録層を形成させることによって得られる。記録層を形成させるためには真空蒸着法、イオン化蒸着法、イオンブレーティング法、クラスターイオンビーム蒸着法、スパッタ法等を利用する。記録層として金属もしくは半導体の微粒子が金属酸化物中に分散した複合層を用いる場合は、金属もしくは半導体と金属酸化物とを別々のルツボに入れ、 1×10^{-3} mmHg以下の真空度に於て同時に蒸発させ蒸着を行う。またイオン化と同時に基板側に直流電圧を印加してイオン化粒子を加速させるイオンブレーティング法を用いることもできる。また金属もしくは半導体のターゲットと金属酸化物のターゲットを用いて同時スパッタを行うことによって複合層を形成させることもできる。

いずれの場合も複合層の形成時には、金属もしくは半導体及び金属酸化物の蒸着速度、スパッタリング速度を別々に制御することにより、所定の金属もしくは半導体の充填率及び厚さの複合層が得られる。金属もしくは半導体の障

障と金属酸化物の薄膜が交互に積層された記録層を用いる場合は、複合層を形成させる場合と同様の手段を用い、金属もしくは半導体と金属酸化物を交互に蒸着もしくはスパッタすることにより記録層を形成させる。

本発明の光記録媒体に於ける記録層は、通常的环境下では極めて安定であり、特に保護層を設ける必要はないが、機械的衝撃等に対する保護や、磨損等の付着により記録再生に支障が生じるのを防ぐことを目的として保護層を記録層の上に設けることが可能である。保護層としては、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂等の無機材料及び有機高分子材料が用いられる。

第1図及び第2図に示す本発明の光記録媒体に於ては、有機高分子量物層2及び基板3を透明なものとした場合は、記録光及び再生光を図の上方から入射させても下方から入射させても良い。

本発明の光記録媒体は低毒性で高感度であり、空気中での安定性がすぐれているのと同時にSN比が極めて高い点に特徴がある。本発明の光記録媒体が上記の如くすぐれた特徴を示す理由は現時点では必ずしも明確でないが、以下の様に推定することができる。

本発明の光記録媒体に於ける有機高分子量物層は、紫外線等のエネルギー線の照射を受けることにより、特にエネ

ルギー線の照射を受けた面近傍に於ては主鎖が切断され、分子量が低下するため表面エネルギーが低くなる。一方記録ピットの形成は、レーザ光等のエネルギー線の照射により融解もしくは流動化した記録層の移動によって行われるが、本発明の光記録媒体に於ては、上記の如く記録層に接触する有機高分子量物質の表面エネルギーが低いため、これと融解もしくは流動化した記録層との表面エネルギーの差が大きくなり、融解もしくは流動化した記録層の移動がスムーズに起るものと考えられる。

或いは、レーザ光により記録層を照射したとき、レーザ光のエネルギーが有機高分子量物質のエネルギー線照射により低分子量化された部分を融解する場合には、レーザ光照射によって融解もしくは流動化した記録層とともに移動し、ピットを形成しやすい状態になることも考えられる。この結果、低い照射エネルギーで形状、大きさの揃ったピットが形成されるため、高感度でS/N比の高い光記録媒体が得られる。また本発明の光記録媒体の記録層に使用される金属もしくは半導体及び金属酸化物等は、いずれも空気中及び水中で安定で且つ毒性も低いため本発明の光記録媒体は、記録再生用光ディスクとして画像ファイル、文書ファイル、データファイル及びコンピュータの外部メモリとして用いられるばかりでなく、レーザ光で直接記録再生が

可能なテープ、カード、マイクロフィッシュ等として用いることができる。

以下本発明の詳細を実施例を用いて示すが、本発明はこれ等の例に限定されるものではない。

実施例 1

厚さ1.2mm、外径300mm、内径35mmのガラスのディスク状の基板の上にスピナーを用いてポリメチルメタクリレート（三菱レイヨン製アクリコン）のメチルエチルケトン溶液を塗布し、乾燥を行い厚さ3μmのポリメチルメタクリレート層を形成した。得られたポリメチルメタクリレート層を有する基板をランプ出力80W/cmの高圧水銀灯を有する集光型照射装置で450nm以下の波長の光強度30mW/cmの領域をベルトコンベアを用いて通過させることにより、ポリメチルメタクリレート層に120mJ/cmのエネルギーの紫外線を照射した。

上記の如くして得られた紫外線照射を受けたポリメチルメタクリレート層を有するガラス基板を真空蒸着装置のチャンパーに取り付け、蒸着装置の二つのルツボにそれぞれSn（フルウチ化学製、20φ×10mm、純度99.99%）及びSnO₂（フルウチ化学製、18φ×5mm、純度99.99%）を入れ、基板を20rpmの速度で回転させながら、真空度2×10⁻⁶mmHgに於て、Sn及びSnO₂にそれぞれ別の電

子銃より電子線を照射し、Sn及びSnO₂の蒸発速度を調節しながら蒸着を行い、ポリメチルメタクリレート層の紫外線照射面上に厚さ270ÅでSnの充塡率が0.8のSn微粒子がSnO₂に分散した複合層からなる記録層を有する第1図に示す構成の光記録媒体を製作した。

得られたディスク状光記録媒体を毎分1800回転速度で回転させながら、くりかえし周波数5MHzで100nsecのバルス中に変調した半導体レーザ（日立製作所製HLP-1600、発振波長830nm）の発振光をコリメーターレンズ、集光レンズ及び基板を通して記録層にビーム径1μmまで集光して照射することにより記録を行ったところ、短径がほぼ1μmのピットを形成させるのに必要なディスクの記録面上に於けるレーザ光強度は6mWであった。また記録された信号を記録に用いたのと同様の半導体レーザを用いレーザ光強度1mWで再生を行い、基準信号5MHz、バンド巾30kHzの条件でスペクトラムアナライザで測定したC/N比は52dBであった。

比較例 1

実施例1に用いたのと同様のガラスのディスク状基板を真空蒸着装置のチャンパーに取り付け、基板回転速度20rpm、真空度2×10⁻⁶mmHgに於て電子ビーム蒸着法を用い、実施例1と同様にSn及びSnO₂を各々蒸着速度を調節し

ながらガラス基板の表面上に共蒸着を行い、厚さ260ÅでSnの充塡率が0.8のSnがSnO₂中に分散した複合層をガラス基板上に形成させた試料を製作した。

得られたディスク状試料について、実施例1と同様の方法で、くりかえし周波数5MHzで100nsecのバルス中に変調した半導体レーザ光で記録することを試みたがディスクの記録面上でのレーザ光強度12mWでもピットを形成させることができなかった。

以上に示す如く、ガラス基板上にSn微粒子がSnO₂中に分散した複合層を直接形成させた試料は本発明の光記録媒体に比較すると感度が著しく低いことが明らかである。

比較例 2

実施例1に用いたのと同様のガラスのディスク状基板上に、実施例1と同様の方法で厚さ3μmのポリメチルメタクリレート層を設け、得られたポリメチルメタクリレート層を有する基板を真空蒸着装置のチャンパーに取り付け、実施例1と同様の条件でSnとSnO₂を共蒸着し、ポリメチルメタクリレート層上に厚さ270Åで、Snの充塡率が0.8のSnの微粒子がSnO₂中に分散した複合層が形成された試料を製作した。

得られたディスク状の試料について実施例1と同様の方法で、くりかえし周波数5MHzで100nsecのバルス中

に変調した半導体レーザー光で記録を行ったところ、短径がほぼ $1\mu\text{m}$ のビットを形成させるのに必要なディスクの記録面上に於けるレーザー光強度は 12mW 、また実施例1と同様に基準信号 5MHz 、バンド巾 30kHz の条件でスペクトラムアナライザで測定したCN比は 41dB であった。

以上に示す如く、ガラ基板上に設けられたポリメチルメタクリレート層上に紫外線等のエネルギー線を照射することなく、直接記録層を形成することにより得られた試料は、本発明の光記録媒体に比較して記録感度が低く、またCN比も低くなる。

実施例2

実施例1で用いたのと同様のディスク状ガラス基板に、実施例1と同様の方法を用いて、表1に示す厚さ $3\mu\text{m}$ の有機高分子量物層を形成させ、次いでこの有機高分子量物層に実施例1と同様の方法を用いて、 $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーの紫外線を照射した。

上記の如くして得られた紫外線照射を受けた有機高分子量物層上に実施例1と同様の方法を用いて、表1に示す金属の微粒子が同じく表1に示す金属酸化物中に分散し、金属充填率 0.85 、厚さ 280\AA の複合層である記録層が形成された光記録媒体を製作した。

得られたディスク状光記録媒体について実施例1と同様

の条件で記録再生を行った場合、短径がほぼ $1\mu\text{m}$ のビットを形成させるのに必要なディスクの記録面上に於けるレーザー光強度、CN比を表1に示す。

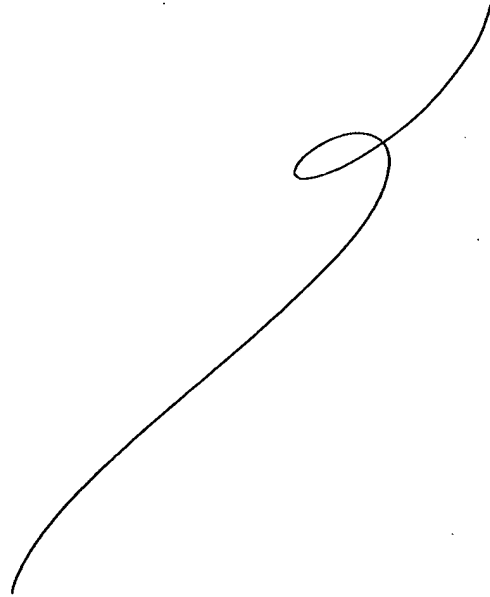


表 1

| 材料番号 | 有機高分子量物の種類 | 記録層 | | 記録層の厚さ (nm) | レーザー光強度 (mW) | CN比 (dB) |
|------|--|-------|-------------------------|-------------|--------------|----------|
| | | 金属の種別 | 金属酸化物の種類 | | | |
| 2-1 | ポリスチレン | Sn | In_2O_3 | 6 | 6 | 52 |
| 2-2 | スチレン (75%) - アクリロニトリル (25%) 共重合体 | In | ZrO_2 | 9 | 9 | 54 |
| 2-3 | メチルメタクリレート (50%) - ポリメチルメタクリレート (10%) 共重合体 | In | Al_2O_3 | 9 | 9 | 54 |

実施例3

厚さ 1.2mm 、外径 300mm 、内径 35mm のキャスト法で製作したポリメチルメタクリレートからなるディスク状のシートを5枚用意し、このうち4枚についてランプ出力 $80\text{W}/\text{cm}^2$ の高圧水銀灯を有する集光型照射装置で 450nm 以下の波長の光強度 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ の領域をベルトコンベアを用いて、速度を変えて通過させることにより、ポリメチルメタクリレートシートに表2に示すエネルギーの紫外線を照射した。

上記の如くして得られた、紫外線照射を受けた4枚のポリメチルメタクリレートシートを真空蒸着装置のチャンバーに取り付け、実施例1と同様の方法を用いて、上記ポリメチルメタクリレートシートの紫外線照射面上に厚さ 300\AA で、Snの充填率が 0.85 のSn微粒子が SnO_2 中に分散した複合層からなる記録層を有する第2図に示す構成の光記録媒体を製作した。

得られたディスク状光記録媒体について、実施例1と同様の条件で記録再生を行ったところ、短径がほぼ $1\mu\text{m}$ のビットを形成させるのに必要なディスクの記録面上に於けるレーザー光強度、CN比を表2に示す。

尚比較のため、上記ポリメチルメタクリレートシートの残りの1枚の表面上に、紫外線照射することなく、直接上

記録層を形成させた試料の記録再生特性を試料番号3-5として表2に同時に示す。

表 2

| 試料番号 | 紫外線照射量 (mJ/cm ²) | レーザー光強度 (mW) | CN比 (dB) | 摘 要 |
|------|---------------------------------|-----------------|-------------|---------|
| 3-1 | 10 | 12 | 45 | 実施例3 |
| 3-2 | 30 | 10 | 48 | 同 上 |
| 3-3 | 60 | 8 | 53 | 同 上 |
| 3-4 | 90 | 7 | 55 | 同 上 |
| 3-5 | 0 | 12 | 40 | 本発明の範囲外 |

実施例4

実施例3で用いたのと同様のポリメチルメタクリレートシート9枚を用意し、これ等シートに実施例3に於けるのと同様の紫外線照射装置を用いて90 mJ/cm²のエネルギーの紫外線を照射した。

上記の如くして得られた紫外線照射を受けたポリメチルメタクリレートシートの紫外線照射面上に実施例1と同様

の方法を用いて表3に示す金属もしくは半導体の微粒子が表3に示す金属酸化物中に分散し、金属もしくは半導体の充填率および膜厚が同じく表3に示す値の複合層からなる記録層を有する光記録媒体を製作した。

得られたディスク状光記録媒体について実施例1と同様の条件で記録再生を行った場合、短径がほぼ1 μmのビットを形成させるのに必要なディスクの記録面上に於けるレーザー光強度、CN比を表3に示す。

| 試料番号 | 金属または半導体 | 金属酸化物 | 金属または半導体の充填率 | 厚さ (Å) | 記録再生特性 | |
|------|----------|--------------------------------|--------------|-----------|-----------------|-------------|
| | | | | | レーザー光強度 (mW) | CN比 (dB) |
| 3-1 | In | SnO ₂ | 0.85 | 420 | 8 | 49 |
| 3-2 | Sb | SnO ₂ | 0.9 | 300 | 6 | 56 |
| 3-3 | Al | In ₂ O ₃ | 0.6 | 250 | 9 | 50 |
| 3-4 | Zn | ZnO | 0.7 | 350 | 8 | 51 |
| 3-5 | Pb | SnO ₂ | 0.8 | 350 | 8 | 54 |
| 3-6 | Cu | SnO ₂ | 0.5 | 220 | 10 | 49 |
| 3-7 | Ag | SnO ₂ | 0.4 | 200 | 10 | 51 |
| 3-8 | Au | SnO ₂ | 0.4 | 180 | 12 | 52 |
| 3-9 | Ge | SnO ₂ | 0.9 | 250 | 10 | 57 |

実施例5

実施例3で用いたのと同様のポリメチルメタクリレートシートに、実施例3に於けるのと同様の紫外線照射装置を用いて90 mJ/cm²のエネルギーの紫外線を照射した。

上記の如くして得られた紫外線照射を受けたポリメチルメタクリレートシートを直径200 mmのSnO₂およびSbのターゲット（いずれもフルウチ化学製、純度99.9%）を装備したスパッタ装置のチャンバーに取り付け、上記ポリメチルメタクリレートシートを回転させながら、このシートの紫外線照射面上にまず30 Åの厚さのSb層を形成させ、ついでこのSb層上に20 Åの厚さのSnO₂を形成させる。この操作を5回くりかえし、最後に30 Åの厚さのSb層を形成させることにより、30 Åの厚さのSb層6層と、Sb層にはさまれた20 Åの厚さの5層のSnO₂層よりなる積層厚さ280 Åの記録層を有する光記録媒体を製作した。

得られたディスク状光記録媒体について、実施例1と同様の条件で記録再生を行ったところ、短径がほぼ1 μmのビットを形成させるのに必要なディスクの記録面上に於けるレーザー光強度10 mW、CN比48 dBであった。

実施例6

実施例3で用いたのと同様のポリメチルメタクリレートシートに実施例3に於けるのと同様の紫外線照射装置を

用いて、 90 mJ/cm^2 のエネルギーの紫外線を照射した。

上記の如くして得られた紫外線照射装置を受けたポリメチルメタクリレートシートを真空蒸着装置のチャンパーに取り付け、蒸着装置の三つのルツボにそれぞれSn(フルウチ化学製、 $20 \phi \times 10 \text{ mm}$ 、純度99.99%)、 SnO_2 (フルウチ化学製、 $18 \phi \times 5 \text{ mm}$ 、純度99.99%)、Ge(フルウチ化学製、 $30 \phi \times 10 \text{ mm}$ 、純度99.999%)を入れ、このシートを30 rpmの速度で回転させながら、真空度 $2 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$ の条件に於て電子ビーム蒸着法を用い、ポリメチルメタクリレートシートの紫外線照射面上に、まずGeを40 Åの厚さに蒸着し、次いでSn及び SnO_2 にそれぞれ別の電子銃より電子線を照射し、Sn及び SnO_2 の蒸着速度を調節しながら共蒸着を行うことにより、Snの充填率0.8で膜厚180 ÅのSn微粒子が SnO_2 中に分散した複合層をGe層上に形成し、最後にこの複合層上に再び厚さ40 ÅのGe層を形成することにより、厚さ260 Åの記録層を有するディスク状の光記録媒体を製作した。

得られたディスク状の光記録媒体について実施例1と同様の条件で記録再生を行ったところ、短径がほぼ $1 \mu\text{m}$ のビットを形成させるのに必要なディスクの記録面上に於けるレーザ光強度は6 mW、C/N比57 dBの値が得られた。

また、上記実施例1乃至実施例6において記録済のデ

ィスク状光記録媒体を60℃、95%RHの恒温恒湿層内に入れ、120日間の耐湿熱性試験を行ったところ、C/N比に変化は認められなかった。

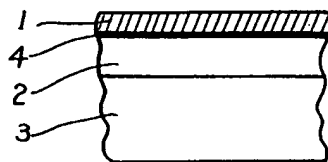
4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は本発明の光記録媒体の断面図である。

各図に於て、1は記録層、2は有機高分子量物質層、3は基板、4は2のエネルギー線照射面を示す。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

第1図



第2図

